

*teaches CaO as desiccant*  
*alumina*  
*silica*  
*zeolite*

CLIPPEDIMAGE= JP406176867A

PAT-NO: JP406176867A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06176867 A

TITLE: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUBN-DATE: June 24, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HARA, HIROYUKI

NAKANO, TATSUO

KATO, KAZUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DENKI KAGAKU KOGYO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04330424

APPL-DATE: December 10, 1992

INT-CL (IPC): H05B033/04;C09K011/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To maintain the durability of an EL element by preventing deterioration originating from the water/moisture contained in the atmosphere an organic thin film type EL element is driven in the atmosphere.

CONSTITUTION: An organic thin film type EL element is equipped with an electroluminescent substance layer including at least one sort of organic compound between a positive and a negative electrode, at least one of which is transparent, wherein a protection case is provided at the periphery of the element, and the inside of the protection case is filled with a solid dehydrator in the form of fine powder.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-176867

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月24日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|-----------|-----|--------|
| H 0 5 B 33/04            |      |           |     |        |
| C 0 9 K 11/06            |      | Z 9159-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 3 頁)

|          |                    |         |   |
|----------|--------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-330424        | (71)出願人 | 000003296<br>電気化学工業株式会社<br>東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号  |
| (22)出願日  | 平成 4 年(1992)12月10日 | (72)発明者 | 原 裕幸<br>東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内  |
|          |                    | (72)発明者 | 中野 辰夫<br>東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内 |
|          |                    | (72)発明者 | 加藤 和男<br>東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化<br>学工業株式会社総合研究所内 |

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 有機薄膜電界発光素子を大気中で駆動すると大気中の水分等を原因とする劣化が急速に促進され、耐久性が低下する欠点を改良することにある。

【構成】 少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子において、該素子の周囲に保護ケースを設けて該保護ケース内に微粉末固体脱水剤を充填する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に於て、該素子の周囲に保護ケースを設けて該保護ケース内に微粉末固体脱水剤を充填してなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 請求項1において微粉末固体脱水剤がゼオライトである請求項1記載の電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電極間に電界発光性有機層を設けた素子で、平面光源や表示装置に利用される有機薄膜電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、有機物質を原料とした電界発光素子は、安価な大面積のフルカラー表示装置を実現するものとして注目を集めている。例えばアントラセンやベリレン等の縮合多環芳香族系を原料として、LB膜法や真空蒸着法で薄膜化した有機薄膜素子が開発され、その発光特性が研究されている。しかし、従来の有機薄膜EL素子は駆動電圧が高く、かつその発光輝度の効率が無機薄膜EL素子のそれに比べて低かった。また発光時の劣化も著しく、実用レベルのものではなかった。ところが、最近、有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜ELが報告され、強い関心を集めており、(アップライド、フィジックス、レターズ、51巻、913ページ、1987)この報告によれば、駆動電圧6~7Vと低電圧で数100cd/m<sup>2</sup>の輝度を得ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この素子はキャリア注入型であるため、陰極材料には電子がより容易に注入できるように、仕事関数の小さい金属が効果的であり、仕事関数の小さい金属を用いる事で低電圧で高輝度の発光が得られている。しかし、仕事関数の小さい金属としては、リチウムに代表されるアルカリ金属やマグネシウムに代表されるアルカリ土類金属、あるいはアルミニウム、インジウムなどで、少量の貴金属を共蒸着して耐久性の向上を計っているが上記金属が活性なため、大気中の水分と反応して陰極としての性能を失い、劣化していく重大な欠点を有していた。本発明は、上記従来技術の実状に鑑み成されたものであり、その目的は、耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機薄膜電界発光素子の封止と耐久性について鋭意検討した結果、前記有機薄膜電界素子の周囲が保護ケースで外界と遮断され、前記保護ケース内に脱水剤を充填することが、該素子に於いて、極めて耐久性に有効であることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に、少なくとも一種

類の有機化合物を含む電界発光物質層を設けた有機薄膜電界発光素子に於て、該素子の周囲に保護ケースを設けて該保護ケース内に微粉末固体脱水剤を充填してなることを特徴とする電界発光素子である。

【0005】本発明に用いる有機薄膜電界発光素子は、陽極と有機化合物からなる有機電界発光物質層または陽極と無機半導体及び有機化合物からなる電界発光物質並びに陰極を基本構成としている。そして、陽極は、例えば金、白金、パラジウム等の金属薄膜または錫、錫添加インジウム等の酸化薄膜が用いることができ、透明な電極がより好ましい。また、陰極は、真空蒸着やスパッタ膜が形成できる固体金属であれば、単独金属薄膜でも異種金属の共蒸着薄膜でもかまわないが、仕事関数が小さければ更に好ましい。

【0006】また電極間に設けられる有機化合物からなる有機電界発光物質としては、例えば、正孔輸送剤と電子輸送能を有する発光剤または正孔輸送剤と発光剤および電子輸送剤の組合せがある。更に上記組合せからなる物質の混合物または該組合せからなる物質層の層間で成分が連続して変化する傾斜構造を示すもの等である。また、正孔輸送剤や電子輸送剤は、無機半導体であってもよい。

【0007】正孔輸送剤の具体例としては、芳香族アミン誘導体、ポルフィン誘導体、フタロシアニン、ポリビニルカルバゾールおよび無定形P型シリコン、無定形P型炭化シリコン等が挙げられる。また電子輸送能を有する発光剤の具体例としては、8-オキシキノリンのアルミニウム錯体が挙げられる。そして、電子輸送剤の具体例としては、オキサジアゾール誘導体、無定形n型シリコン等がある。これら上記の化合物はそれぞれの性質を有する代表的なものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0008】次に本発明に使用する脱水剤としては、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、酸化カルシウムのような微粉末固体乾燥剤であるが、この中でも微粉末ゼオライトが気体乾燥能力、電極金属との反応性がない点から好ましい。

【0009】

【作用】以上のとおり、本発明は、有機薄膜電界発光素子の周囲に保護ケースを設けて前記素子を外界から遮断して、有機薄膜電界発光素子へ微粉末固体の乾燥剤を直接接触させることで吸着している水分をすばやく除去し、更に、保護ケースによって水分の供給を断つことにより、有機薄膜電界発光素子の長期の耐久性に効果を発揮するのである。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

## 実施例1

基板ガラスに1000ÅのITO(酸化インジウム-酸

化錫膜)膜を形成した透明電極付きガラス基板(松崎真空社製)をアセトン中で超音波洗浄し、次いで、エタノール中で煮沸処理した。更に、500℃加熱処理をした。この表面処理した透明電極付きガラス基板を真空装置にセットし、 $5 \times 10^{-6}$  torrの真空度でN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を400Å蒸着し、引続きTPDと8-オキシキノリノアルミニウム錯体( $Alq^3$ )との連続した濃度分布をもつ部分(傾斜構造部)200Åを形成し、引続き $Alq^3$ を400Å蒸着した。更に、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)を10:1の原子比で2000Å共蒸着し有機薄膜電界発光素子を作製した。作製した素子を取り出し、電極端子を取り付けた保護ケース内に該素子を固定し、更に微粉末ゼオライトを充填した。この微粉末ゼオライトで充填され、外界と遮断された電界発光素子を直流で駆動した結果、

緑色の発光が観察された。また、初期駆動電圧9V、発光輝度100cd/m<sup>2</sup>の条件で1000時間連続発光した後の発光表面は均一であった。

#### 【0011】比較例1

実施例1と同様の条件で作製した有機薄膜電界発光素子を微粉末ゼオライトで外界と遮断せずに40%RHの大気中において発光輝度80cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させた。その結果、3時間後には、陰極金属が変質して大きな非発光部が多数形成され陰極金属に腐れが発生した。

#### 10 【0012】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば信頼性が大幅に改善された有機薄膜電界発光素子を提供される。このように、本発明により有機薄膜電界発光素子を実用レベルまで引き上げることができ、その工業的価値は高い。

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is the element which prepared the electroluminescence nature organic layer in inter-electrode, and relates to the organic thin film electroluminescence devices used for the flat-surface light source or display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the electroluminescence devices which used the organic substance as the raw material attract attention as what realizes full color display of a cheap large area. For example, the organic thin film thin-film-ized by the LB film method or the vacuum deposition method is developed by using condensation polycyclic aromatic systems, such as an anthracene and a perylene, as a raw material, and the luminescence property is studied. However, the conventional organic thin film EL element had high driver voltage, and its efficiency of the luminescence brightness was low compared with it of an inorganic thin film EL element. Moreover, degradation at the time of luminescence was also remarkable, and was not the thing of practical use level. However, according to [ the organic thin film EL new type which made the organic thin film two-layer structure is reported recently, attract the strong interest and ] this (applied \*\* physics, Letters, 51 volumes, 913 pages, 1987) report, it is several 100 cd/m<sup>2</sup> at driver voltages 6-7V and a low battery. Brightness has been obtained.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since this element is a carrier pouring type, the small metal of a work function is effective so that an electron can pour into a cathode material more easily, and luminescence of the high brightness [ use / the small metal of a work function ] in a low battery is obtained. However, it was the alkaline earth metal represented by the alkali metal represented by the lithium and magnesium as a small metal of a work function or aluminum, indium \*\*, etc., and although vapor codeposition of a small amount of noble metals was carried out and improvement in endurance was measured, the above-mentioned metal reacted with the moisture in eye an activity hatchet and the atmosphere, the performance as cathode was lost, and it had the deteriorating serious fault. this invention is accomplished in view of the actual condition of the above-mentioned conventional technology, and the purpose is in offering electroluminescence devices excellent in endurance.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining wholeheartedly closure and endurance of organic thin film electroluminescence devices, the circumference of the aforementioned organic thin film electric-field element was intercepted with the external world with the protective case, and this invention persons found out that it was very effective in endurance in this element to be filled up with a dehydrating agent in the aforementioned protective case, and resulted in this invention. That is, this inventions are electroluminescence devices to which at least one side prepares a protective case in the circumference of this element, is filled up with an impalpable-powder solid-state dehydrating agent in this protective case in the organic thin film electroluminescence devices which prepared the electroluminescence matter layer containing at least one kind of organic compound between transparent

anode plates and cathode, and is characterized by the bird clapper.

[0005] The organic thin film electroluminescence devices used for this invention are considering the electroluminescence matter and cathode which consist of the organic electroluminescence matter layer or anode plate which consists of an anode plate and an organic compound, an inorganic semiconductor, and an organic compound as basic composition. And oxidization thin films, such as metal thin films, such as gold, platinum, and palladium, or tin, and a tin addition indium, can use an anode plate, and its transparent electrode is more desirable. Moreover, although an independent metal thin film or the vapor codeposition thin film of a dissimilar metal is sufficient as it as long as it is the solid-state metal which can form vacuum deposition and a spatter film, if the work function of cathode is small, it is still more desirable.

[0006] Moreover, as organic electroluminescence matter which consists of an organic compound prepared in inter-electrode, there is combination of an electron hole transportation agent, the luminescence agent which has electronic transportation ability or an electron hole transportation agent, a luminescence agent, and an electronic transportation agent, for example. Furthermore, the inclination structure where a component changes continuously between the layers of the matter layer which consists of the intermixing-of-material object or this combination which consists of the above-mentioned combination is shown. Moreover, an electron hole transportation agent and an electronic transportation agent may be inorganic semiconductors.

[0007] As an example of an electron hole transportation agent, an aromatic-amine derivative, a porphin derivative, a phthalocyanine, a polyvinyl carbazole and amorphous P type silicon, amorphous P type carbonization silicon, etc. are mentioned. Moreover, the aluminum complex of 8-oxyquinoline is mentioned as an example of the luminescence agent which has electronic transportation ability. And as an example of an electronic transportation agent, there are an OKISA diazole derivative, amorphism n type silicon, etc. The compound of these above does not have each property and this invention is not limited [ typical ] to these.

[0008] Although it is a zeolite, an activated alumina, silica gel, and an impalpable-powder solid-state drying agent like a calcium oxide as a dehydrating agent used for this invention next, it is desirable from the point that an impalpable-powder zeolite does not have reactivity with gas dryness capacity and an electrode metal in this.

[0009]

[Function] this invention demonstrates an effect in the long-term endurance of organic thin film electroluminescence devices by preparing a protective case in the circumference of organic thin film electroluminescence devices, intercepting the aforementioned element from the external world, removing quickly the moisture which is sticking to organic thin film electroluminescence devices by contacting the drying agent of an impalpable-powder solid-state directly, and cutting off supply of moisture with a protective case further as above.

[0010]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained in detail.

The glass substrate with a transparent electrode (the Matsuzaki vacuum company make) which formed the 1000Å ITO (indium oxide-tin-oxide film) film in one example sheet glass was cleaned ultrasonically in the acetone, and, subsequently boiling processing was carried out in ethanol. Furthermore, 500-degree-C heat-treatment was carried out. This glass substrate with a transparent electrode that carried out surface treatment. It sets in vacuum devices and is N and N'-diphenyl at the degree of vacuum of  $5 \times 10^{-6}$  torr. - 400Å vacuum evaporation of the N, N'-(3-methylphenyl)-1, and 1'-biphenyl -4 and the 4'-diamine (TPD) was carried out, 200Å (inclination structured division) of portions which have the continuous concentration distribution with TPD and a 8-oxy-KINORINO aluminum complex (Alq3) succeedingly was formed, and 400Å of Alq(s)3 was Furthermore, 2000Å vapor codeposition of magnesium (Mg) and the silver (Ag) was carried out by the atomic ratio of 10:1, and organic thin film electroluminescence devices were produced. The produced element was taken out, this element was fixed in the protective case which attached the electrode terminal, and it was further filled up with the impalpable-powder zeolite. It filled up with this impalpable-powder zeolite, and green luminescence was

observed as a result of driving the external world and the intercepted electroluminescence devices by direct current. Moreover, initial driver voltage 9V, and the luminescence brightness of 100 cd/m<sup>2</sup>. The luminescence front face after carrying out continuation luminescence on conditions for 1000 hours was uniform.

[0011] The organic thin film electroluminescence devices produced on the same conditions as example of comparison 1 example 1 are set in 40% atmosphere of RH to the external world and without interrupting with an impalpable-powder zeolite, and it is the luminescence brightness of 80 cd/m<sup>2</sup>. It was made to drive on conditions. Consequently, 3 hours after, the cathode metal deteriorated, much big sections non-emitting light were formed, and bulging occurred to the cathode metal.

[0012]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the organic thin film electroluminescence devices by which reliability has been improved sharply are offered. Thus, organic thin film electroluminescence devices can be pulled up to practical use level by this invention, and the industrial value is high.

---

[Translation done.]